

ベンジルピリジン系配位子 (L) を用いた新規ホフマン型配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ の合成と構造および構造評価

(電機大理工¹・電機大院理工²) ○飯嶋 航希¹・小曾根 崇^{1,2}

The Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Study of New Hofmann-like Spin Crossover Complexes $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ by using Benzyl pyridine derivatives.

(¹Tokyo Denki University, ²Graduate school of Tokyo Denki University) ○Koki Iijima,¹ Takashi Kosone²

New 3-dimensional spin crossover (SCO) coordination polymers $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L} = 4$ -(4-Nitrobenzyl)pyridine (**1**) and 4-(4-Chlorobenzyl)pyridine (**2**)) have been synthesized and characterized. The bidentate $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ units and octahedral Fe^{II} atoms assemble to form 3-D network structure. We performed single crystal X-ray structure analysis. The structure of **1** and **2** are crystallographically identical. Magnetic measurements for **1** and **2** were also performed, which shows almost similar SCO behavior. The critical temperatures (T_c) are 144 K (**1**) and 172 K (**2**), respectively. In this presentation, we show the details of the synthesis, crystal structures and magnetic behaviors. Furthermore, we investigated the post synthetic modification method from aqua complex to the present compounds **1** and **2**.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer; Spin crossover

【概要】 $\text{Fe}(\text{II})$ のホフマン型配位高分子は様々なピリジン系配位子に対応可能かつ容易にスピנקロスオーバー (SCO) を発現することから、系統的な SCO 化合物開発による構造-物性研究に有用である¹⁾。また、多孔性構造の設計も容易であり吸着材料開発などの研究展開も盛んである。本発表はベンジルピリジン系配位子を用いた新規3次元型配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L} = 4$ -(4-Nitrobenzyl)pyridine (**1**) and 4-(4-Chlorobenzyl)pyridine (**2**)) の合成をおこない、結晶構造および磁気相転移挙動について報告する。また、ホフマン型二次元層状構造を有するアクア錯体を原料として、*post synthetic modification* (PSM)²⁾とよばれる合成手法を用いて、化合物 **1** および **2** を作成する。

【実験・結果】合成実験では $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 、ベンジルピリジン系配位子をそれぞれ溶媒に溶かし、ガラスチューブ内にそれぞれの溶液を注ぎ徐々に拡散させることで、単結晶を作成した。えられた単結晶について、単結晶 X 線構造解析をおこなった。いずれの化合物も Fe 原子が $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ によって架橋された高分子構造をとっているが、従来のホフマン型構造とは異なり、ネットワーク全体でねじれて3次元型の構造を形成している (Fig.1)。化合物 **1, 2** について磁化率測定をおこない、**1** および **2** についてスピン転移を確認した。発表では詳細な構造および磁気物性と、PSM 合成法による単結晶変換についての検討を報告する。

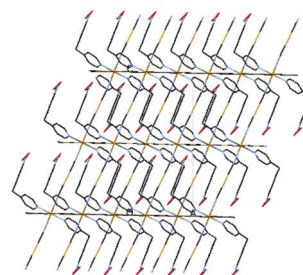


Fig. 1 300K における **1** の全体構造図

1) José A. Real *et al.* *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2068–2093

2) Srinivasan Natarajan *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2006291